

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 83 02569

⑤④ Composition de verre de scellement.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 03 C 3/30; H 01 K 1/28, 1/38.

②② Date de dépôt..... 17 février 1983.

③③③① Priorité revendiquée : US, 22 février 1982, n° 350.678.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 26-8-1983.

⑦① Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY. — US.

⑦② Invention de : George Lindsey Thomas.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Alain Catherine, GETSCO,
42, av. Montaigne, 75008 Paris.

On connaît depuis un certain temps les verres d'aluminosilicates utilisés comme enveloppe pour les lampes à incandescence fonctionnant à des températures de 500°C et plus. De même on connaît bien les verres d'aluminosilicates appropriés
5 pour un scellement hermétique direct avec le molybdène pour la fabrication d'autres dispositifs électriques tels que les tubes électroniques. Bien que les verres de l'art antérieur permettent un fonctionnement de lampe aux températures élevées souhaitées, on rencontre encore de nombreux problèmes à la fois pendant la
10 fabrication et pendant le fonctionnement ultérieur des lampes avec les verres actuels. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 310 413 décrit un verre d'aluminosilicates constitué essentiellement en pour cent en poids par : 53,5 à 59,5 % de SiO₂,
13-16,5% de Al₂O₃, 4-9 % de B₂O₃, 8,5-15% de CaO, 0,5-0 % de MgO
15 et 5,5-11,5% de BaO, qui a une température de liquidus inférieure à environ 1125°C et une viscosité d'environ 30 000 poises ou plus à cette température pour empêcher la dévitrification du verre quand on le scelle directement au molybdène. On attribue l'amélioration souhaitée à la faible teneur en MgO tandis que
20 la faible viscosité indésirable à la température de liquidus résulterait d'un excès de SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO ou BaO comme de quantités moindres de SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, CaO ou BaO. On pense qu'il est nécessaire d'avoir une teneur en MgO comprise dans la
gamme 1-4 % pour obtenir un coefficient de dilatation thermique
25 linéaire de 46×10^{-7} cm/cm/°C entre 0° et 300°C. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 302 250 décrit un verre d'aluminosilicates utilisable dans les lampes à halogène-tungstène qui demandent un scellement hermétique direct aux conducteurs d'entrée en

molybdène, constitué essentiellement de 64-68% de SiO_2 , 11-14% de CaO , 16,5-18,5% de Al_2O_3 et 2-6,5% de $\text{SrO} + \text{BaO}$ consistant en 0-4% de SrO et 0,5% de BaO . On demande de plus que ce verre présente une température de liquidus en dessous de 1300°C avec une viscosité de 30 000 poises à cette température pour éviter la dévitrification du verre quand on forme initialement le tube en verre utilisé dans la fabrication des lampes. Un point de déformation d'au moins 750°C est aussi nécessaire pour éviter les contraintes dans les scelllements verre-métal pendant le fonctionnement de la lampe. On a besoin d'un peu de BaO dans ce verre pour éviter des températures de liquidus excessives bien qu'une quantité supérieure à 5% en poids donne des points de déformation trop bas et des coefficients de dilatation thermique trop élevés.

On a découvert qu'on améliorerait à la fois la fabrication et le fonctionnement des lampes à incandescence ayant des températures d'utilisation de 500°C et plus et qui comportent un scellement hermétique direct au molybdène en utilisant une composition de verre particulière constituée essentiellement par des oxydes avec les pourcentages en poids approximatifs suivants: 52-60 % de SiO_2 , 11-17% de Al_2O_3 , 11-16% de BaO , 8-12% de CaO et 3-7 % de B_2O_3 avec de faibles quantités d'impuretés éventuelles, de fondants résiduels et d'agents d'affinage. Ce verre permet un scellement aux conducteurs d'amenée à des températures plus basses ce qui contribue à éviter d'endommager ces parties métalliques. On a aussi obtenu un rapprochement des coefficients de dilatation dans le scellement verre-métal pour toute la gamme des températures de fonctionnement des lampes. La teneur sensiblement plus élevée en BaO dans le présent verre procure plusieurs avantages importants. Il s'est avéré que la viscosité du verre à la température de liquidus augmente avec une teneur en BaO plus élevée, ce qui permet de travailler le verre à des températures au-dessus de la température de liquidus à laquelle on rencontre un problème de dévitrification. Egalement, on abaisse plus la température de liquidus avec le BaO qu'avec les

autres oxydes de métaux alcalino-terreux, diminuant encore plus ainsi l'apparition de la dévitrification quand on travaille le verre. La teneur accrue en BaO du verre élève en outre le point de ramollissement et le point de déformation si on compare à
5 nouveau avec les autres oxydes de métaux alcalino-terreux contribuant ainsi à diminuer les contraintes du scellement tout en augmentant les températures de fonctionnement des lampes, spécialement des lampes à halogène à cycle régénératif.

Dans une forme recommandée de lampe, on réalise une lampe
10 à incandescence ayant une enveloppe de verre transparent, comportant un filament incandescent résistif relié à deux conducteurs d'amenée en molybdène qui sont scellés hermétiquement à l'enveloppe de verre et dans laquelle l'amélioration est constituée par une composition de verre qui comprend essentiellement des
15 oxydes avec les pourcentages en poids approximatifs suivants 52-60 % de SiO_2 , 11-17% de Al_2O_3 , 11-16 % de BaO, 8-12% de CaO et 3-7% de B_2O_3 avec de faibles quantités d'impuretés éventuelles, de fondants résiduels et d'agents d'affinage, ce verre ayant une température de liquidus qui ne dépasse pas environ 1170°C,
20 un point de ramolissement situé approximativement dans la gamme comprise entre 900-930°C, un point de déformation situé approximativement dans la gamme comprise entre 650-680°C, un point de travail situé approximativement dans la gamme comprise entre 1180-1240°C et un coefficient moyen de dilatation thermique
25 linéaire pour la gamme de température 0-300°C compris entre $45-50 \times 10^{-7} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$. On peut ajouter de faibles quantités de métaux alcalins à ce verre, jusqu'à environ 3% en poids, pour réduire la tendance au recuit du verre quand on forme un joint hermétique pendant la fabrication des lampes à incandescence
30 autres que les lampes à halogène à cycle régénératif pour lesquelles l'incorporation d'un oxyde de métal alcalin conduit à des difficultés de fonctionnement. Dans ce dernier type de lampes à incandescence, on peut, cependant incorporer au présent verre des quantités facultatives d'ions absorbant les rayons
35 ultraviolets jusqu'à environ 0,5% en poids de sorte que l'on

puisse envisager l'utilisation d'oxydes métalliques classiques tels que TiO_2 , CeO_2 , Sb_2O_3 et V_2O_5 .

Dans une réalisation particulièrement recommandée d'une lampe à halogène à cycle régénératif de la présente invention, la lampe améliorée comporte une enveloppe en verre transparent, comportant un filament incandescent résistif relié à deux conducteurs d'amenée en molybdène qui sont scellés hermétiquement à l'enveloppe de verre, l'enveloppe de verre comportant une composition de verre qui comprend essentiellement des oxydes avec les pourcentages en poids approximatifs suivants 52-60% de SiO_2 , 11-17% de Al_2O_3 , 11-16% de BaO , 8-12 % de CaO et 3-7 % de B_2O_3 avec de faibles quantités d'impuretés éventuelles, de fondants résiduels et d'agents d'affinage, ce verre ayant une température de liquidus inférieure à $1170^\circ C$, un point de ramollissement situé approximativement dans la gamme comprise entre 900° et $930^\circ C$, un point de déformation situé approximativement dans la gamme comprise entre 650° et $680^\circ C$, un point de travail situé approximativement dans la gamme comprise entre 1180° et $1240^\circ C$ et un coefficient moyen de dilatation thermique linéaire pour la gamme de température de 0° à $300^\circ C$ compris entre environ 45 et $50 \times 10^{-7} cm/cm/^\circ C$, avec les conducteurs d'amenée en molybdène réunis à des conducteurs d'entrée de diamètre plus grand ayant des propriétés de dilatation thermique plus grandes dans la région du scellement hermétique. Ces conducteurs de plus grand diamètre de la lampe perfectionnée servent à fournir des supports mécaniques adéquats à la lampe. La réunion de conducteurs de différentes tailles à l'endroit du scellement hermétique permet d'avoir un scellement hermétique sûr seulement avec les conducteurs de diamètre plus petit puisqu'il n'est pas nécessaire que les conducteurs de plus grand diamètre qui s'étendent à partir du joint et font saillie vers l'extérieur de l'enveloppe de verre de la lampe, soient hermétiquement scellés au verre. Puisqu'on évite de cette manière le scellement direct des conducteurs de diamètre plus grand, il n'y a plus besoin que ces conducteurs de diamètre plus grand aient des propriétés

de dilatation thermique appropriées pour le scellement direct à l'enveloppe de verre de la lampe et on peut utiliser des métaux moins coûteux que le molybdène pour ces composants. En conséquence, des alliages ferreux connus comprenant les
5 alliages de type Kovar et d'autres métaux conducteurs utilisés maintenant comme matériaux pour les conducteurs des lampes à incandescence peuvent servir pour les conducteurs de plus grand diamètre de la présente lampe.

La description qui suivra se réfère aux figures annexées
10 qui représentent respectivement :

- Figure 1, une vue en perspective d'une réalisation recommandée d'une lampe à halogène à cycle régénératif selon la présente invention ;
- figure 2, un graphique des dilatations thermiques dans
15 la lampe.

En liaison avec la figure 1, on a représenté en perspective un agencement de lampe à cycle tungstène-halogène ayant deux filaments incandescents résistifs 12 et 14 hermétiquement enfermés à l'intérieur d'une enveloppe transparente 16 en verre
20 selon la présente invention. Chacun des filaments 12 et 14 est relié à deux conducteurs 19-20 et 22-24, respectivement, avec les quatre conducteurs scellés hermétiquement à une extrémité de l'enveloppe en verre de la lampe de forme tubulaire. On relie cependant l'extrémité la plus extérieure des conducteurs
25 18, 20, 22, 24 par des moyens classiques tels que le brasage ou la soudure à des conducteurs de plus grand diamètre 26, 28 30 et 32, respectivement, à l'endroit du scellement hermétique 34 de la lampe. Par ce moyen on obtient un scellement direct pincé, étanche au vide des conducteurs intérieurs de plus petit
30 diamètre 18 à 24 tout en procurant un support mécanique adéquat à l'ensemble de la lampe avec les extrémités non reliées des conducteurs de plus grand diamètre 26 à 32 faisant saillie vers l'extérieur de l'enveloppe de verre de la lampe. Comme indiqué précédemment, ces conducteurs de diamètre plus grand ne se
35 trouvent pas à l'intérieur de la véritable région de scellement

et ne sont donc pas scellés hermétiquement à la lampe. On a représenté dans cet agencement de lampe le remplissage classique par gaz inerte qui peut comporter un halogène tel que l'iode, le brome ou un composé organo-halogéné volatile pour
5 produire le cycle tungstène-halogène bien connu.

Comme indiqué précédemment, un avantage important obtenu pendant la fabrication des lampes avec le présent verre a lieu quand on scelle le verre aux conducteurs en molybdène, c'est le ramollissement et le scellement du verre avant endommagement
10 des conducteurs.

Un autre avantage important obtenu par l'utilisation du verre de la présente invention dans la réalisation de lampe décrite ci-dessus est dû à un rapprochement des dilatations thermiques du verre et des conducteurs en molybdène scellés sur
15 la totalité de la gamme des températures de fonctionnement de la lampe. Plus particulièrement, on a représenté figure 2, un graphique comparatif des courbes de dilatation thermique du verre GE 174 de l'art antérieur utilisé commercialement pendant un certain temps pour ce type de lampe, du verre de la
20 présente invention et d'un fil de molybdène. Comme on peut le remarquer d'après ces courbes, le verre de la présente invention présente une dilatation plus proche de celle du fil de molybdène pour toute la gamme de température comparé au verre de l'art antérieur. On peut particulièrement noter que l'écart est le
25 plus grand pour des températures au-dessus de 300°C ce qui indique une plus grande possibilité de fissuration ou de fuite dans la zone de scellement verre-métal quand on fabrique ce type de lampe de même que pendant son fonctionnement ultérieur.

Les différentes compositions de verre selon la présente
30 invention sont reportées dans le tableau I ci-dessous. On peut étirer le verre sous forme de tubes en utilisant des procédés classiques dans des fours de fusion dans lesquels ont lieu la fusion et l'homogénéisation. On a reporté la composition chimique de ce verre en termes de teneur en oxydes en pourcen-
35 tages en poids approximatifs ainsi que le point de déformation,

TABLEAU 1

Exemple (% en poids)	GE 174	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6
SiO ₂	58,98	57,18	56,19	55,91	57,34	54,61	54,93
Al ₂ O ₃	15,99	12,48	12,27	14,64	11,95	14,29	14,38
BaO	11,26	15,59	15,59	15,43	15,28	15,06	14,83
CaO	8,29	11,06	10,93	10,84	10,67	10,61	10,47
B ₂ O ₃	3,66	3,59	4,93	3,06	4,62	5,31	5,31
F ₂	0,45	0,07	0,05	0,09	0,09	0,09	0,06
SO ₃	---	0,03	0,04	0,03	0,05	0,03	0,02
MgO	1,37	---	---	---	---	---	---
Température de Liquidus (°C)	1140	1162	1105	1145	1134	1086	1162
Point de ramollissement (°C)	930	921	902	921	903	907	923
Point de déformation (°C)	650	685	671	678	---	668	679
Coefficient de dila- tation (0-300°C) 10 ⁻⁷ cm/cm/°C	43,5	48,8	49,6	48,7	49,0	48,6	48,1
Point de travail (°C)	1270	1215	1210	1235	1205	1195	1210

le point de ramollissement, la température de liquidus et le coefficient linéaire de dilatation thermique pour les caractéristiques physiques optimum pour les applications au scellement des lampes.

5 On remarquera, d'après le tableau précédent, qu'on maintient la température de liquidus des compositions qui y figurent en-dessous de 1170°C en conservant la teneur en B_2O_3 , Al_2O_3 et BaO à l'intérieur des gammes spécifiées pour cette composition de verre.

10 Il est évident au vu de la description ci-dessus qu'on a réalisé un nouveau verre de scellement pour les lampes à incandescence qui offre des avantages significatifs pour le scellement hermétique direct aux conducteurs d'amenée en molybdène. On remarquera aussi que l'on envisage d'apporter de légères
15 modifications autres que celles déjà décrites aux compositions de verre de l'invention telles que l'incorporation facultative d'ions absorbant les ultraviolets, de MgO ou même d'oxydes de métaux alcalins suivant l'application particulière de la lampe. Il est bien entendu que les divers types de lampes à incandes-
20 cence n'utilisant qu'un seul filament peuvent aussi bénéficier de la présente invention.

REVENDEICATIONS

1. Composition de verre de scellement de lampe pour scellement sur du molybdène, caractérisée en ce qu'elle comporte essentiellement les oxydes dont les pourcentages en poids sont
5 approximativement les suivants : 52-60% de SiO_2 , 11-17% d' Al_2O_3 , 11-16% de BaO, 8-12% de CaO et 3-7% de B_2O_3 avec de faibles quantités d'impuretés éventuelles, de fondants résiduels et d'agents d'affinage, ce verre ayant une température de liquidus qui ne dépasse pas environ 1170°C, un point de ramollissement
10 situé approximativement dans la gamme comprise entre 900-930°C, un point de déformation situé approximativement dans la gamme comprise entre 650-680°C, un point de travail situé approximativement dans la gamme 1180-1240°C et un coefficient moyen de dilatation thermique linéaire pour la gamme de température de
15 0 à 300°C compris entre $45-50 \times 10^{-7} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$.

2. Composition de verre selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre jusqu'à environ 3% en poids d'un oxyde de métal alcalin.

3. Composition de verre selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient en outre jusqu'à environ 0,5 % en poids d'ions absorbant les rayons ultraviolets.

4. Lampe à incandescence améliorée ayant une enveloppe en verre transparente (16) qui comporte un filament incandescent résistif (12,14) relié à deux conducteurs d'amenée en molybdène
25 (18, 20, 22, 24) caractérisée en ce que l'amélioration est constituée par une composition de verre qui comporte essentiellement les oxydes dont les pourcentages en poids sont approximativement les suivants : 52-60% de SiO_2 , 11-17% d' Al_2O_3 , 11-16% de BaO, 8-12% de CaO et 3-7% de B_2O_3 avec de faibles quantités
30 d'impuretés éventuelles, de fondants résiduels et d'agents d'affinage, ce verre ayant une température de liquidus qui ne dépasse pas environ 1170°C, un point de ramollissement situé approximativement dans la gamme comprise entre 900-930°C, un point de déformation situé approximativement dans la gamme
35 comprise entre 650-680°C, un point de travail situé approxima-

tivement dans la gamme 1180-1240°C et un coefficient moyen de dilatation thermique linéaire pour la gamme de température de 0 à 300°C compris entre $45-50 \times 10^{-7}$ cm/cm/°C/

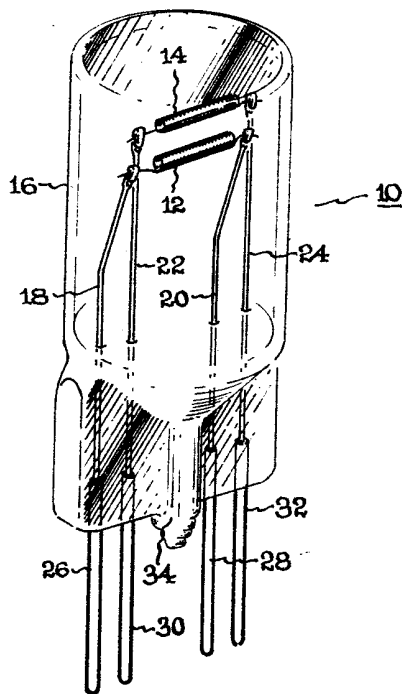
5 5. Lampe selon la revendication 4, caractérisée en ce que le verre contient en outre jusqu'à environ 3% en poids d'un oxyde de métal alcalin.

6. Lampe selon la revendication 4, caractérisée en ce que le verre contient en outre jusqu'à environ 0,5% en poids d'ions absorbant les rayons ultraviolets.

10 7. Lampe selon la revendication 4, caractérisée en ce que la lampe à incandescence est une lampe à halogène à cycle régénératif.

15 8. Lampe selon la revendication 4, caractérisée en ce que les conducteurs en molybdène (15, 20, 22,24) sont reliés à des conducteurs d'entrée de diamètre plus grand (26, 28, 30, 32) qui ont des caractéristiques de dilatation thermique plus élevées dans la zone du scellement hermétique (34).

Fig. 1



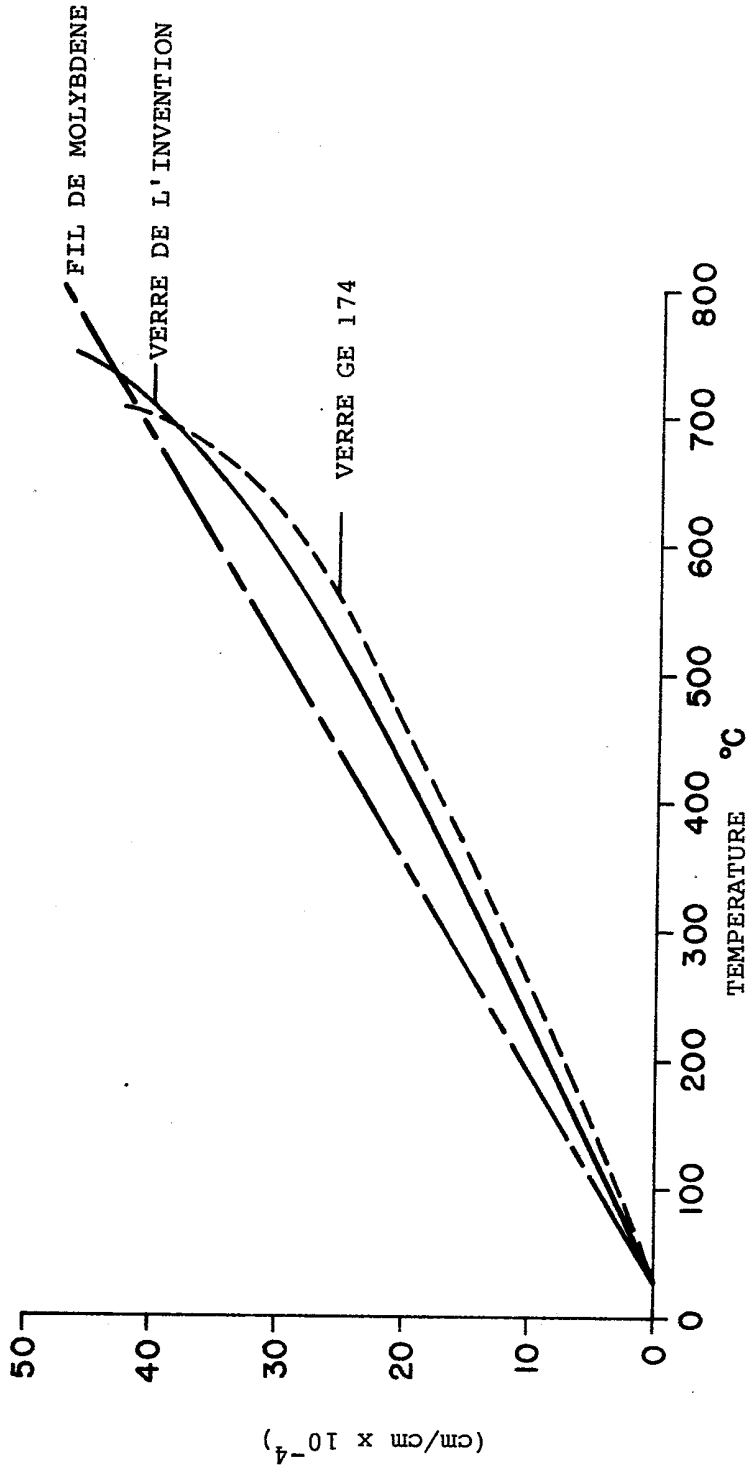


Fig. 2